

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420111152143

UDC _____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

CIGS 电池钼电极研究——掺钠钼膜以及陶瓷基底上钼膜的探究

Study of molybdenum back contact for CIGS solar cells——
research on sodium doped molybdenum films and
molybdenum films deposited on ceramic substrates

张 然

指导教师姓名: 张 风 燕教授

专 业 名 称: 光 伏 工 程

论文提交日期: 2014 年 4 月

论文答辩时间: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 5 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

摘要

铜铟镓硒薄膜太阳能电池（CIGS）是当今太阳能电池领域里非常具有发展潜力的一类电池，本文从提高 CIGS 太阳能电池效率和降低 CIGS 太阳能电池制造成本两个大方向出发，针对铜铟镓硒薄膜太阳能电池的钼背电极分别做了两个方面的研究。第一个方面是利用磁控溅射掺钠钼靶材沉积掺钠钼膜，将钠元素引入 CIGS 吸收层以提高电池效率，探究了钠元素对 CIGS 薄膜太阳能电池的影响；第二个方面是使用导电钼浆在陶瓷基底上沉积导电钼膜，然后高温退火形成钼背电极，主要探究了退火温度对钼膜的影响。

掺钠钼膜采用直流磁控溅射法沉积，使用了掺钠钼靶材和纯钼靶材两种靶材，得到的最优结构为（钼膜/掺钠钼膜/钼膜）的叠层结构，通过控制掺钠钼膜的厚度来控制钠元素的掺入量。在得到的掺钠钼膜上，采用磁控溅射 CuGa/In 预制层，然后硒化的方法制备了 CIGS 吸收层，采用热蒸发后硒化法制备了 CIGS 太阳能电池，通过对 CIGS 吸收层和 CIGS 太阳能电池的性能进行表征，最后分析得出结论：在本实验的实验条件下，最优掺钠钼膜为由下至上：（800nm 钼膜/80nm 掺钠钼膜/100nm 钼膜）的结构。

导电钼浆的涂覆选用了耐高温的陶瓷基底，使用刮涂和丝网印刷两种方式涂覆钼膜，涂覆的钼膜在热台烘干后，在高温（800~1200℃）下进行了退火处理，通过 SEM 观察其微观形貌，并分析其导电性、粘附性等性质得出结论，最优的退火温度为 1000℃，在此温度下退火得到的样品，粘附性和导电性都较优良。本实验中选用陶瓷基底的一个重要原因在于陶瓷是建筑常用材料，在陶瓷基底上沉积钼膜也有利于光伏建筑一体化（BIPV）的研究。

关键词：钼背电极 掺钠钼膜 钼浆

Abstract

Recently, CIGS thin film solar cell was considered to have big potential and prospective future. In this article, in order to improve the efficiency of CIGS solar cells and decrease the manufacturing cost of CIGS solar cell, two areas of research were conducted for the molybdenum electrodes of CIGS solar cell. One area is, through magnetron sputtering MoNa target, sodium was introduced into CIGS absorbing layer to improve the efficiency of the cell, we have explored the influence of sodium upon CIGS absorbing layer and efficiency of CIGS solar cell. The second area is, through the utilization of molybdenum paste, molybdenum films were deposited on ceramic substrates. Molybdenum films were annealed at high temperature, and the influence of high temperature annealing upon molybdenum films properties were investigated.

MoNa target and Mo target were used for the DC sputtering of MoNa films, the best structure of MoNa films is a kind of laminated construction of Mo/MoNa/Mo, the amount of sodium doped into film was controlled through the change of the thickness of MoNa films. CIGS prefabricate layers were deposited on MoNa layers, the layers formed CIGS absorbing layers after selenizing. CIGS solar cells were prepared by thermal evaporation post-selenizing on MoNa layers. Through representation of CIGS absorbing layers and CIGS solar cells, the conclusion was drawn, in experiment conditions of this article, the best structure of MoNa layer is from the bottom up respectively: 800nm Mo film/80 nm MoNa film/100nm Mo film.

High temperature resistant ceramic substrates were chosen for the deposition of molybdenum paste, and the molybdenum films were deposited with scraper and silk-screen printing. The molybdenum films were annealed at high temperature (800~1200°C) after stage drying. The microstructure of the films was observed through SEM, meanwhile, electrical conductivity test and adhesion test were commissioned. By analyzing the result of tests, the samples annealed temperature of 1000°C was considered as the best ones which show excellent adhesion and electrical conductivity.

Another reason to choose ceramic substrates was that ceramics were considered as regular building materials, the deposition of molybdenum films on ceramic substrates might help the researches of BIPV.

Keywords: Molybdenum back contact; Sodium doped molybdenum film; Molybdenum paste

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 太阳能电池工作原理及铜铟镓硒薄膜太阳能电池.....	1
1.2.1 太阳能电池工作原理.....	1
1.2.2 铜铟镓硒太阳能电池简介.....	3
1.3 钼背电极的简介和制备方法.....	7
1.3.1 铜铟镓硒太阳能电池的背电极钼膜.....	7
1.3.2 钼膜的真空法制备.....	8
1.3.3 钼膜的非真空法制备.....	10
1.4 研究目标和研究内容	12
第二章 掺钠钼膜的制备及其对 CIGS 的影响	14
2.1 引言	14
2.2 钠元素对铜铟镓硒吸收层的影响和掺入方法.....	14
2.2.1 钠元素对铜铟镓硒吸收层的影响.....	14
2.2.2 钠元素掺入铜铟镓硒薄膜的方法.....	16
2.3 铜铟镓硒太阳能电池背电极钼膜的溅射.....	18
2.3.1 钼膜的溅射流程.....	19
2.3.2 钼膜的溅射参数.....	20
2.4 掺钠钼膜的溅射工艺及表征.....	21
2.4.1 单层掺钠钼膜的溅射.....	21
2.4.2 不同 MoNa 层厚度的双层掺钠钼膜的溅射	25
2.5 掺钠钼膜上沉积 CIGS 层及表征	30
2.5.1 不同 MoNa 层厚度的双层掺钠钼膜上沉积 CIGS	30

2.5.2 不同厚度顶层 Mo 的双层掺钠钼膜上沉积 CIGS	38
2.6 掺钠钼膜上沉积 CIGS 太阳能电池及表征	40
2.6.1 后硒化法制备 CIGS 吸收层	41
2.6.2 太阳能电池效率计算	41
2.7 本章小结	46
第三章 导电钼浆在陶瓷基底上沉积钼膜	48
3.1 引言	48
3.2 光伏建筑一体化 (BIPV) 简介	48
3.3 导电钼浆简介	49
3.3.1 导电钼浆成分	49
3.3.2 导电钼浆的配制	54
3.4 在陶瓷基底上涂覆钼浆并高温退火	54
3.4.1 陶瓷基底	54
3.4.2 钼浆涂覆方式	55
3.4.3 钼浆退火过程	56
3.5 陶瓷基底上沉积的钼膜分析	57
3.5.1 电镜照片 (SEM) 分析	57
3.5.2 导电性和粘结性分析	61
3.6 本章小结	64
第四章 总结与展望	66
4.1 结论	66
4.2 展望	67
参考文献	68
致 谢	74

Table of Contents

Chinese abstract.....	I
Abstract.....	II
Chapter 1 General introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Working principles of solar cells and CIGS thin film solar cells	1
1.2.1 Working principles of solar cells	1
1.2.2 Introduction of CIGS thin film solar cells	3
1.3 Introduction and preparation methods of molybdenum back contact.....	7
1.3.1 Molybdenum back contact of CIGS solar cells	7
1.3.2 Vacuum methods for preparation of molybdenum films	8
1.3.3 Antivacuum methods for preparation of molybdenum films	10
1.4 Research significance and main contents of this dissertation	12
Chapter 2 The preparation of sodium doped molybdenum thin films and the influence upon CIGS.....	14
2.1 Introduction	14
2.2 The influence of sodium upon CIGS absorbing layer and the methods of adding sodium into CIGS	14
2.2.1 The influence of sodium upon CIGS absorbing layer	14
2.2.2 The methods of adding sodium into CIGS	16
2.3 The sputtering of molybdenum back contact of CIGS solar cells.....	18
2.3.1 The sputtering process of molybdenum films.....	19
2.3.2 The sputtering parameters of molybdenum films	20
2.4 The sputtering process and representation of sodium doped molybdenum films.....	21
2.4.1 The sputtering of single layer sodium doped molybdenum films.....	21
2.4.2 The sputtering of double layers sodium doped molybdenum films with different thickness of MoNa layer	25

2.5 The deposition of CIGS layer on sodium doped molybdenum films and the characterization of results	30
2.5.1 The deposition of CIGS on double layers sodium doped molybdenum films with different thickness of MoNa layer	30
2.5.2 The deposition of CIGS on double layers sodium doped molybdenum films with different thickness of Mo top layer	38
2.6 The deposition of CIGS solar cells on sodium doped molybdenum films and the representation of results.....	40
2.6.1 The preparation of CIGS absorbing layer by post-selenide method.....	41
2.6.2 The efficiency calculation solar cells	41
2.7 Conclusions	46
 Chapter 3 The deposition of molybdenum films on ceramic substrates	
by utilizing molybdenum paste.....	48
3.1 Introduction	48
3.2 Introduction of Building Integrated Photovoltaics(BIPV)	48
3.3 Introduction of molybdenum paste.....	49
3.3.1 Composition of molybdenum paste	49
3.3.2 Preparation of molybdenum paste	54
3.4 The coating of molybdenum paste on ceramic substrates and the annealing of molybdenum layers at high temperature	54
3.4.1 Ceramic substrates	54
3.4.2 The coating methods of molybdenum paste	55
3.4.3 The annealing of molybdenum layers.....	56
3.5 The molybdenum films deposited on ceramic substrates and the analysis of the films.....	57
3.5.1 SEM images of molybdenum films	57
3.5.2 Electrical conductivity and adhesion of molybdenum films.....	61
3.6 Conclusions	64
 Chapter 4 Conclusions and prospects	66
4.1 Conclusions	66
4.2 Prospects.....	67

References	68
-------------------------	-----------

Acknowledgements	74
-------------------------------	-----------

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

进入 21 世纪之后，人类社会面临着更加严峻的能源形势，以石油、煤炭为代表的传统化石能源储量日益减少，而其带来的环境污染等问题却日益严重，人类社会寻找安全、清洁、高效替代能源的要求迫在眉睫。在高速发展的各类新能源当中，太阳能以其安全、无污染、取之不尽、不受地域限制等优势，成为新能源产业中重要的一员，并势必将在不久的将来成为人类的能源版图中不可替代的一块。

对太阳能的利用主要分为光电、光热、光化学等形式。其中太阳能的光电利用是指以半导体材料作为媒介，通过光伏效应，将光能直接转换成为电能。目前主流的太阳能电池主要包括硅基太阳能电池（单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、非晶硅太阳能电池）、化合物薄膜太阳能电池（铜铟镓硒太阳能电池、铜锌锡硫太阳能电池、砷化镓太阳能电池、碲化镉太阳能电池等）、有机太阳能电池（有机小分子太阳能电池、有机高分子太阳能电池等）和染料敏化太阳能电池等。

其中，铜铟镓硒太阳能电池具有多项优势，如效率高、稳定性好、成本较低、可发展空间大等，存在着广阔的发展前景，据报道，德国巴登符腾堡太阳能和氢能研究中心(ZSW)于 2013 年 10 月宣称该中心使用共蒸发工艺，制造出面积为 0.5cm^2 转换效率达到 20.8% 的 CIGS 太阳能电池，为目前实验室 CIGS 太阳能电池取得的最高效率。至此，CIGS 太阳能电池在效率上已经超过现有的多晶硅太阳能电池效率技术，并且在成本方面也具有优势，或许将在不久的将来可能取代硅太阳能电池，成为太阳能电池市场的领头羊。

1.2 太阳能电池工作原理及 CIGS 太阳能电池

1.2.1 太阳能电池工作原理

室温下电子数多于空穴数的半导体称为 N 型半导体，空穴数多于电子数的半导体称为 P 型半导体，电子在 N 型半导体中容易流动，空穴则很难通过，P 型

半导体的情况与 N 型半导体正好相反，P 型半导体与 N 型半导体紧密接触便形成 P-N 结。形成 P-N 结后电子从 N 区向 P 区流动，空穴从 P 区向 N 区流动，而 P 区失去一些空穴后将呈现带负电荷，N 区失去一些电子后呈现带正电荷，这样在两者之间将形成一个内电场，阻碍电子和空穴继续移动，最终达到一种动态平衡^[1,2]。

太阳能电池是一种半导体器件，通过利用半导体的 P-N 结光电效应产生光生电流，接上负载后达到发电的目的。当光照射到太阳能电池上时，若入射光能量大于太阳能电池的禁带宽度，则部分光被半导体吸收（另一部分被反射），在 P-N 结附近产生光生空穴和光生电子，在内电场的作用下，光生空穴向 P 区流动，光生电子向 N 区流动，由此形成一个光生电动势，这就是 P-N 结的光电效应。在 P-N 短路的情况下，将会出现光生电流，即短路电流 (I_{sc})；在 P-N 结形成开路的情况下，将会出现光生电势差，即开路电压 (V_{oc})。接上外电阻后，即产生电流，达到发电的目的^[1,3]。

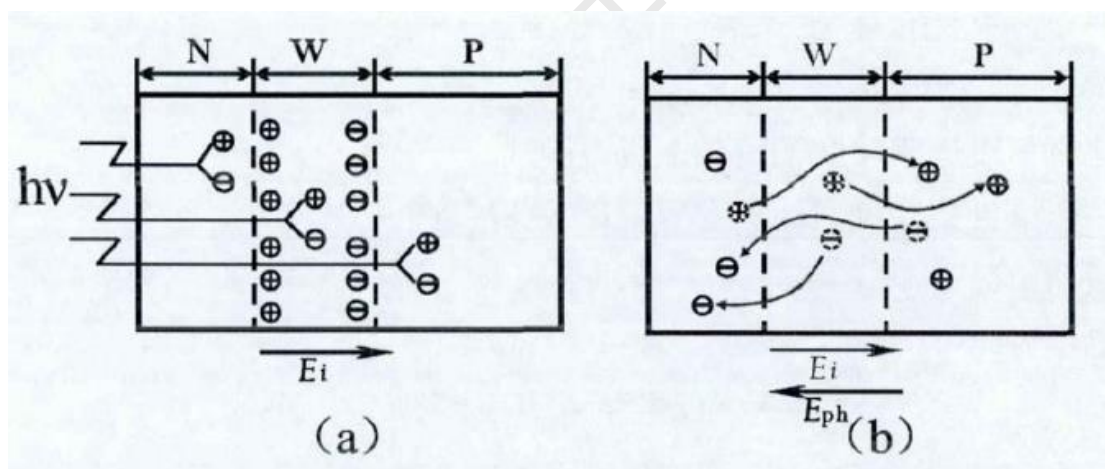


图 1.1 光生电动势产生过程：(a) 光照时产生光生电子和光生空穴；(b) 光生电子和光生空穴被 P-N 结内电场分离

Fig. 1.1 The generation of photoproduction electromotive force: (a) The generation of photoproduction electronic and photoproduction hole with the light; (b) Photoproduction electronic and photoproduction hole are separated by internal electric field of P-N junction.

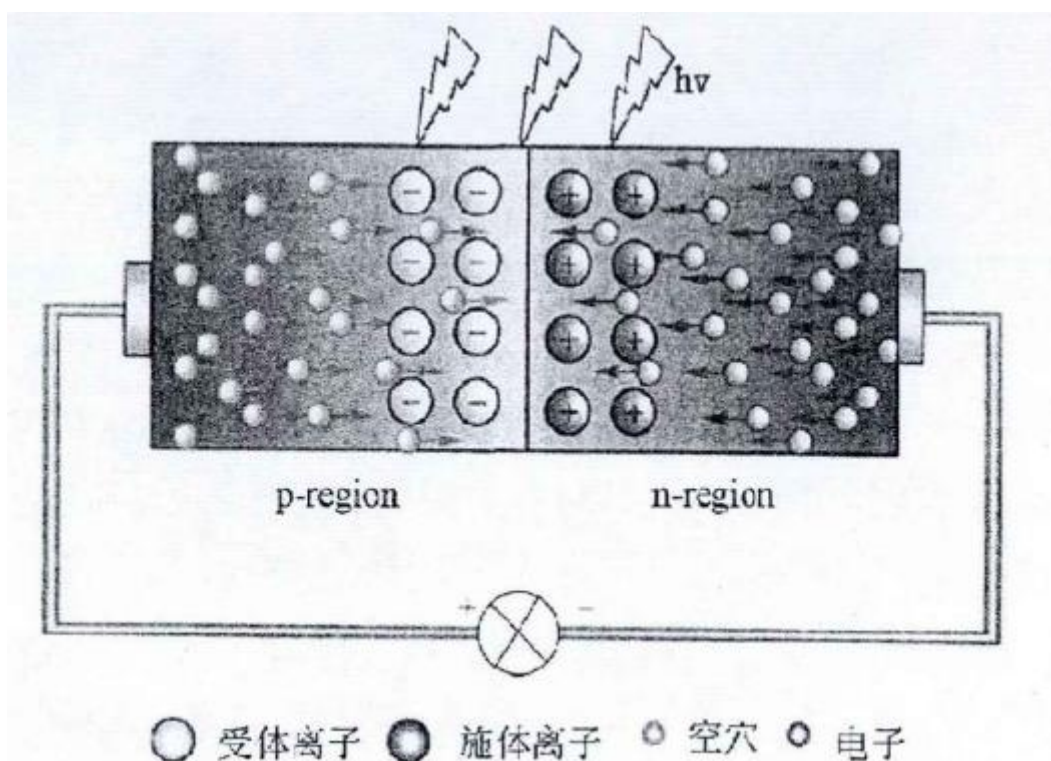


图 1.2 太阳能电池工作原理图

Fig. 1.2 The diagram of working principle of solar cells

1.2.2 CIGS 太阳能电池简介

CIGS 太阳能电池已有了半个多世纪的历史。1953 年，德国科学家 Hahn 首次合成了 CuInSe_2 材料^[5]；1976 年，Kazmerski 等在镀金的玻璃上，使用共蒸发法合成了第一块太阳能电池，效率为 5.7%^[6]；1982 年，Mickelsen 和 Chen 用钼作为衬底，使用共蒸发法制得了效率为 9.5% 的 CIGS 太阳能电池，以钼作为 CIGS 太阳能电池衬底的做法沿用至今^[7]；1994 年，美国 NREL 发明了三源共蒸发法，改善了 CIGS 薄膜的质量，CIGS 的晶粒尺寸显著增大，并得到了效率为 16.4% 的 CIGS 太阳能电池；目前 CIGS 太阳能电池最高效率已达到 20.8%，为德国巴登符腾堡太阳能和氢能源研究中心(ZSW)于 2013 年 10 月采用共蒸发法制得。

CIGS 太阳能电池是一种异质结太阳能电池。所谓异质结太阳能电池，就是使用两种或多种不同的半导体材料，通过叠层结构制得的太阳能电池，其优势在于可以调节禁带宽度，有利于实现与光谱的最佳匹配，提高电池的效率。CIGS 太阳能电池的基本结构如图 1.3 所示，从下往上，各层结构分别为：衬底层、背电

极、CIGS 吸收层、缓冲层、窗口层、 MgF_2 减反射膜、NiAl 电极，如图 1.3 所示。

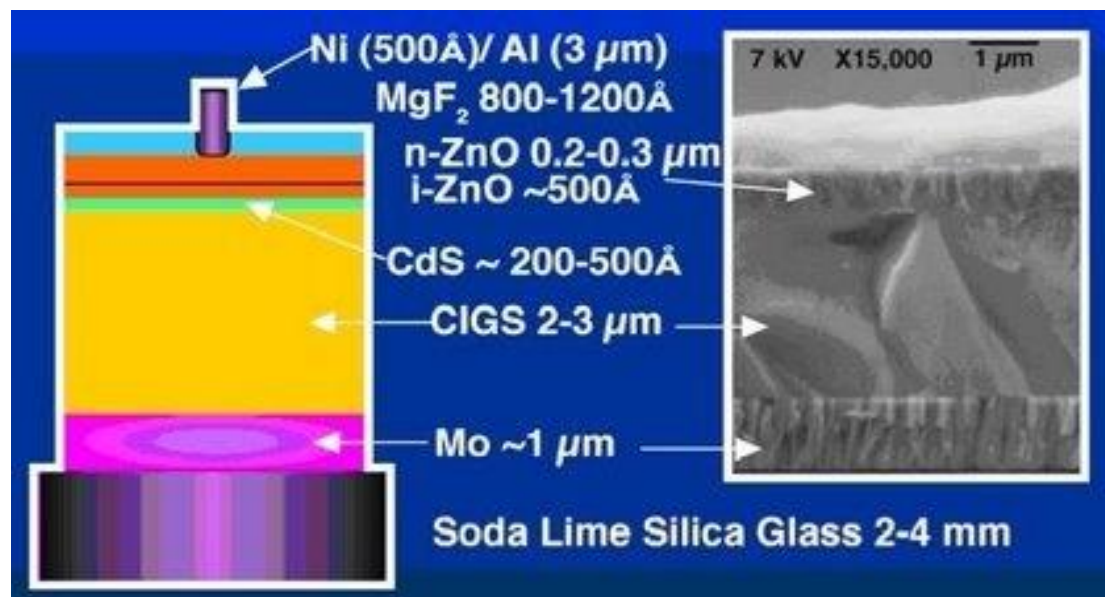


图 1.3 CIGS 薄膜太阳能电池结构图

Fig. 1.3 The picture of the structure of CIGS thin film solar cells

1.2.2.1 衬底层：

CIGS 太阳能电池的一般可分为柔性基底和刚性基底，其中柔性基底主要有不锈钢、聚酰亚胺（PI）等，采用柔性基底可以制取柔性 CIGS 太阳能电池，但其电池效率一般不如刚性基底；传统刚性基底主要为钠钙玻璃，在光伏建筑一体化越来越重要的今天，也可采用一些建筑材料作为基底（如陶瓷），这样可以将电池直接做到建筑材料上，利于实现光伏建筑一体化。

1.2.2.2 背电极：

一般选用金属钼作为背电极，因其作为 CIGS 背电极具有多种优势：（1）钼为惰性金属，在 CIGS 电池制造过程中的高温、高压、腐蚀性等严苛的环境中具有稳定的物理化学性质；（2）钼对光有较高的反射性，可以加强 CIGS 层对光的吸收；（3）电阻率低，作为背电极可以很好的与吸收层形成欧姆接触，减少界面的载流子复合，提高器件的电性能；（4）钼膜与 CIGS 光吸收层间能形成 MoSe_2 ， Mo/CIGS 接触包括形成的 MoSe_2 层都是同一种欧姆接触，所以 MoSe_2 能使钼与

CIGS 吸收层形成良好的欧姆接触同时增强两者的粘结性^[8]。

1.2.2.3 CIGS 吸收层：

CIGS 是一种 I-III-VI 族化合物，在室温下呈现四方晶系的黄铜矿型结构，熔点约为 990℃。两个闪锌矿晶胞叠加在一起，形成黄铜矿结构晶胞，在晶胞中，铜和镓原子交替占据位置相当的晶格格点，与四周四个硒原子之间成键，每个硒原子与四周的两个铜原子和两个镓原子成键，形成一个以硒为中心的四面体结构；从另一个角度看，每个铜原子或镓原子也形成一个四面体结构，四周都各连接着一个硒原子^[4,11]，如图 1.4 所示。

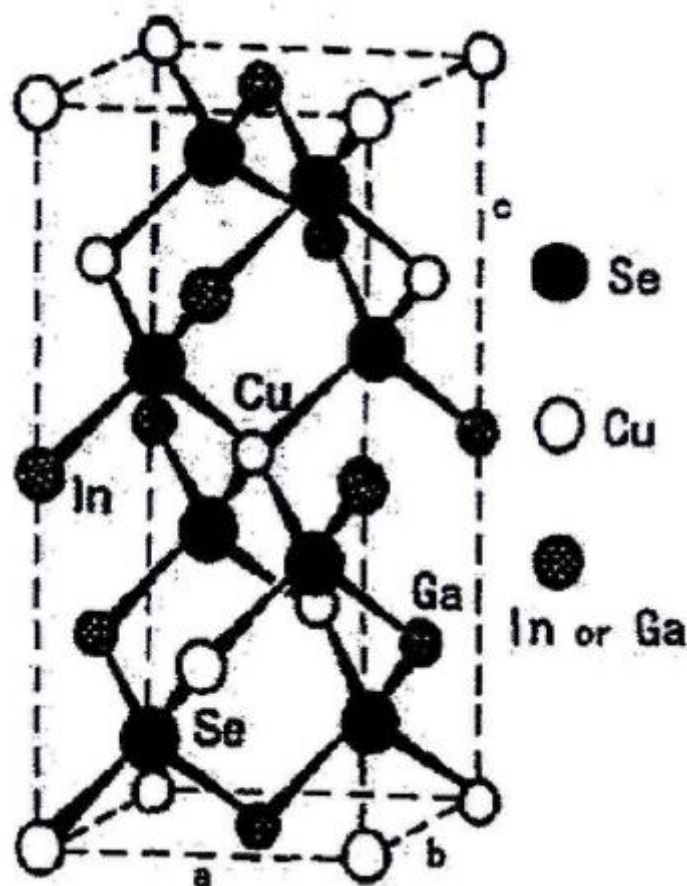


图 1.4 $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ 晶体结构图

Fig. 1.4 The crystal structure of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

CIGS ($\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$) 和 CIS (CuInSe_2) 都是直接带隙半导体材料，CIS 的禁带宽度为 1.04eV，如果在 CIS 中掺入镓替代部分铟，则形成 CIGS，掺入镓后

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库